

Microwave process for preparing carboxymethyl chitosan

Patent number: CN1363612
Publication date: 2002-08-14
Inventor: XU YUNLONG (CN); XU NANMIAO (CN); CHU WENYING (CN)
Applicant: XU YUNLONG (CN)
Classification:
- **International:** **C08B37/08; C08B37/00;** (IPC1-7): C08B37/08
- **European:**
Application number: CN20020110793 20020207
Priority number(s): CN20020110793 20020207

Report a data error here

Abstract of **CN1363612**

A microwave process for preparing carboxymethyl chitosan includes such steps as wet expansion of chitosan, alkalization, carboxylating reaction by radiating it with microwave (300 MHz-6.4 GHz and 100W-10KW) for 2-60 min, separation and purification. Its advantages are short reaction time and low cost.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08B 37/08

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02110793.9

[43]公开日 2002 年 8 月 14 日

[11]公开号 CN 1363612A

[22]申请日 2002.2.7 [21]申请号 02110793.9

[71]申请人 徐云龙

地址 200237 上海市梅陇路 300 号化工三村 318 号 303 室

[72]发明人 徐云龙 徐南苗 储文英
汪传木 雷晓明 刘惠兴

[74]专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司
代理人 文 琦

权利要求书 2 页 说明书 4 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 羧甲基壳聚糖的微波制备方法

[57]摘要

本发明公开了一种新的制备羧甲基壳聚糖的方法,它包括以壳聚糖为原料,先将壳聚糖进行溶胀碱化,再对所得浆料进行微波辐射,发生羧化反应,微波反应器的额定频率为 300MHz ~ 6.4GHz,微波的输出功率为 100W ~ 10kW,反应时间为 2min ~ 60min 后得到粗品,最后分离提纯获得成品羧甲基壳聚糖。采用本发明的方法制备羧甲基壳聚糖时,具有反应时间短,成本低廉,操作简便,适合于工业化生产等特点。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

00.00.19

权 利 要 求 书

- 1、 一种羧甲基壳聚糖的微波制备方法，其特征在于，该方法包括如下步骤：
 - (1) 制备浆料，包括向壳聚糖中加入碱溶液和有机溶剂，有机溶剂体积为壳聚糖重量的 5~20 倍，碱溶液体积为壳聚糖重量的 1~20 倍，碱溶液浓度为 10%~65%，在 -20℃~100℃ 下，溶胀碱化 5min~300min，再加入重量为壳聚糖重量的 1~10 倍的氯乙酸或乙醛酸，制得浆料。
 - (2) 羧化反应，包括对步骤 (1) 所得浆料进行微波辐射，发生羧化反应，微波反应器的额定频率为 300MHz~6.4GHz，微波的输出功率为 100w~10kw，反应时间为 2min~60min 后得到粗品。
 - (3) 提纯成品，包括对步骤 (2) 得到的粗品用常规方法进行分离、提纯，得到羧甲基取代度不大于 1 的羧甲基壳聚糖产物。
- 2、 根据权利要求 1 所述的羧甲基壳聚糖的微波制备方法，其特征在于，该方法是将羧甲基取代度不大于 1 的羧甲基壳聚糖产物，再按步骤 (1)~(3) 的步骤进行 1~3 次反应，得到羧甲基取代度为 1~3 的高取代度羧甲基壳聚糖产物。
- 3、 如权利要求 1 或 2 所述的羧甲基壳聚糖的微波制备方法，其特征在于：步骤 (1) 中的碱溶液为氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液，有机溶剂为甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇中的一种或几种。



- 4、如权利要求 3 所述的羧甲基壳聚糖的微波制备方法，其特征在于，步骤（3）中的氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液的浓度为 20%~65%。
- 5、如权利要求 1 或 2 所述的羧甲基壳聚糖的微波制备方法，其特征在于：微波频率 2000MHz~5000MHz，微波功率为 500w~2kw。
- 6、如权利要求 1 或 2 所述的羧甲基壳聚糖的微波制备方法，其特征在于，步骤（3）包括如下步骤：先除去粗品中的有机溶剂，然后加水搅拌，使其稀释溶解，接着用酸性溶液调节 pH 值为 6.5~7.5，得到初品羧甲基壳聚糖溶液，再用有机洗涤液进行沉析、过滤并干燥成品。
- 7、如权利要求 6 所述的羧甲基壳聚糖的微波制备方法，其特征在于，酸性溶液为盐酸、醋酸或柠檬酸，有机洗涤液为甲醇、乙醇、异丙醇或丙酮。
- 8、如权利要求 7 所述的羧甲基壳聚糖的微波制备方法，其特征在于，盐酸的浓度为 1%~36%，醋酸的浓度为 1%~99%，柠檬酸的浓度为 1%~99%。
- 9、如权利要求 6 所述的羧甲基壳聚糖的微波制备方法，其特征在于，有机洗涤液的体积是初品溶液体积的 0.5~10 倍。

02.02.19

说明书

羧甲基壳聚糖的微波制备方法

技术领域

本发明涉及一种改进羧化反应条件来制备羧甲基壳聚糖的方法。

背景技术

羧甲基壳聚糖，是以氯乙酸或乙醛酸为改性剂，在碱性条件下，对壳聚糖进行化学改性得到的，具有良好的水溶性。由于羧甲基壳聚糖特殊的物化性质、化学性能和生理活性，因此广泛地运用于农业、食品、化工、医药等领域，具有其它衍生物无法替代的优异性能。

羧化反应过程是制备羧甲基壳聚糖工艺中的一个关键步骤，现行制备工艺如《羧甲基壳聚糖合成条件研究》（林友文等，化学世界，2000,41(8),415-417,425）所述，将碱化壳聚糖用氯乙酸在 65℃ 的条件下，反应 8 小时，使壳聚糖引入羧甲基，制备出水溶性羧甲基壳聚糖。另如中国专利 CN 1106999 所述，将壳聚糖充分溶胀，在常温下进行 24 小时的碱化，再加入氯乙酸反应，制得羧甲基壳聚糖。这些制备方法生产周期长，成本高。

发明内容

本发明需要解决的技术问题是公开一种新的制备羧甲基壳聚糖的方法，它包括以壳聚糖为原料，先将壳聚糖进行溶胀碱化，然后用微波进行辐射羧化，获得羧甲基壳聚糖，以克服现有技术中存在的

00.00.19

反应时间长、成本高的缺陷。

为实现上述目的，本发明包括如下步骤：

- (1) 制备浆料，包括向壳聚糖中加入碱溶液和有机溶剂，有机溶剂体积为壳聚糖重量的 5~20 倍，碱溶液体积为壳聚糖重量的 1~20 倍，在 -20°C ~ 100°C 下，溶胀碱化 5min~300min，再加入重量为壳聚糖重量的 1~10 倍的氯乙酸或乙醛酸，制得浆料。
碱溶液为 10%~65% 的氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液，有机溶剂可以为甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇中的一种或几种。优选的碱溶液浓度为 20%~65%。
- (2) 羧化反应，包括对步骤 (1) 得到的浆料进行微波辐射，发生羧化反应，微波反应器的额定频率为 300MHz~6.4GHz，输出功率为 100w~2kw，反应时间为 2min~60min 后得到粗品。
优选的微波频率 2000MHz~5000MHz，优选的微波功率为 500w~2kw。
- (3) 提纯成品，包括对步骤 (2) 得到的粗品用常规方法进行分离提纯，得到羧甲基壳聚糖产物。如先除去粗品中的有机溶剂，然后加水搅拌，使其稀释溶解，接着用酸性溶液调节 pH 值为 6.5~7.5，制得初品羧甲基壳聚糖溶液，再用初品溶液体积的 0.5~10 倍量的有机洗涤液进行沉析、过滤并干燥成品。酸性溶液为 1%~36% 的盐酸、1%~99% 的醋酸或 1%~99% 的柠檬酸，有机洗涤液为甲醇、乙醇、异丙醇或丙酮。



步骤(3)所得羧甲基壳聚糖产物通常为低取代度,即羧甲基取代度不大于1,将低取代度羧甲基壳聚糖产物代替步骤(1)中的壳聚糖,再按步骤(1)~(3)进行1~3次反应,可得到羧甲基取代度为1~3的高取代度羧甲基壳聚糖产物。

由上述步骤可见,采用本发明的方法制备羧甲基壳聚糖时,具有反应时间短,操作简便,成本低廉,适合于工业化生产等特点。

具体实施方式

实施例1

称取3g壳聚糖,将18g氢氧化钠配制成45%浓度的溶液,量取45mL乙醇溶液,依次将它们加入微波反应器中,30℃碱化1h。称取27g氯乙酸,在搅拌状态下缓慢加入到反应器中,反应25min。用分液漏斗分离出上层的乙醇溶液。然后加入100ml蒸馏水溶解,并用稀盐酸调节pH值为7.0左右,滤出不溶物,滤液加入其4倍量的乙醇进行沉析,静置、过滤,再用80%的乙醇溶液洗涤,析出物再经丙酮洗涤、抽滤、真空干燥得5.805g样品。经检测,样品的取代度为0.98,粘度为30mPa.s,得率为95%。

实施例2

称取3g壳聚糖,将21g氢氧化钠配制成50%浓度的溶液,量取45mL异丙醇溶液,依次将它们加入微波反应器中,30℃碱化1h。称取24g氯乙酸,在搅拌状态下缓慢加入到反应器中,反应30min。用分液漏斗分离出上层的异丙醇溶液。然后加入100ml蒸馏水溶解,并用稀盐酸调节pH值为7.0左右,滤出不溶物,滤液加入其4倍量

00:00:19

的甲醇进行沉析，静置、过滤，再用 70% 的甲醇溶液洗涤，析出物再经丙酮洗涤、抽滤、真空干燥得 5.379g 样品。经检测，样品的取代度为 0.92，粘度为 28mPa.s，得率为 90%。

实施例 3

称取实施例 2 中的样品 3g，将 21g 氢氧化钠配制成 50% 浓度的溶液，量取 45mL 异丙醇溶液，依次将它们加入微波反应器中，30℃ 碱化 1h。称取 24g 氯乙酸，在搅拌状态下缓慢加入到反应器中，反应 30min。用分液漏斗分离出上层的异丙醇溶液。然后加入 100ml 蒸馏水溶解，并用稀盐酸调节 pH 值为 7.0 左右，滤出不溶物，滤液加入其 4 倍量的甲醇进行沉析，静置、过滤，再用 70% 的甲醇溶液洗涤，析出物再经丙酮洗涤、抽滤、真空干燥得 3.05g。经检测，样品的取代度为 1.45，粘度为 20mPa.s，得率为 61%。